

Method for growing a single crystal

Publication number: DE3806634 (A1)

Publication date: 1989-09-14

Inventor(s): SCHMITTBERGER HORST [DE]; LIERKE ERNST-GUENTER DR [DE] +

Applicant(s): BATTELLE INSTITUT E V [DE] +

Classification:

- international: C30B7/00; C30B7/00; (IPC1-7): C30B7/02; C30B7/14

- European: C30B7/00

Application number: DE19883806634 19880302

Priority number(s): DE19883806634 19880302

Cited documents:

DE3627810 (A1)

DE3615541 (A1)

Abstract of DE 3806634 (A1)

A method is described for growing a single crystal by evaporation of a solvent from a corresponding droplet which is held without contact in a stationary sound field (sonic field). In order to set a specific concentration of the solution in the droplet, a stock of solution having a predefined concentration is placed in the process chamber at a distance from the droplet, so that, via diffusion processes between the droplet and the stock of the solution, the desired concentration of the solution in the droplet is set.

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
11 DE 38 06 634 A1

51 Int. Cl. 4:
C 30 B 7/02
C 30 B 7/14

21 Aktenzeichen: P 38 06 634.3
22 Anmeldetag: 2. 3. 88
43 Offenlegungstag: 14. 9. 89

Behördeneigentum

71 Anmelder:

Battelle-Institut eV, 6000 Frankfurt, DE

72 Erfinder:

Schmittberger, Horst, 6100 Darmstadt, DE; Lierke, Ernst-Günter, Dr., 6331 Schwalbach, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE 36 27 810 A1
DE 36 15 541 A1

54 Verfahren zum Züchten eines Einkristalls

Beschrieben wird ein Verfahren zum Züchten eines Einkristalls durch Verdunsten eines Lösungsmittels aus einem entsprechenden Tropfen, der in einem stehenden Schallfeld berührungslos gehalten wird. Zur Einstellung einer bestimmten Konzentration der Lösung in dem Tropfen wird ein Lösungsvorrat mit einer vorbestimmten Konzentration in der Prozeßkammer beabstandet vom Tropfen angeordnet, so daß über Diffusionsvorgänge zwischen dem Tropfen und dem Vorrat der Lösung die gewollte Konzentration der Lösung im Tropfen eingestellt wird.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Züchten eines Einkristalls durch Verdunsten eines Lösungsmittels aus einem aus einer Lösung gebildeten Tropfen, die eine Substanz aus der der Einkristall gezüchtet werden soll und das Lösungsmittel enthält, wobei der Tropfen in einem stehenden Schallfeld oder Ultraschallfeld berührungslos in einer Prozeßkammer gehalten wird.

Ein derartiges Verfahren beschreibt die veröffentlichte deutsche Patentanmeldung P 36 27 810.6-43 mit älterem Anmeldetag. Das dort geschilderte Verfahren hat sich bewährt. Dort wird auch der Gedanke geäußert, bei Flüssigkeitstropfen, in denen die auszukristallisierende Substanz in geringer Konzentration vorliegt, das aus dem Tropfen verdunstende Lösungsmittel durch Nachliefern von weiterer Lösung zu ersetzen, so daß dadurch in dem Tropfen die auszukristallisierende Substanz angereichert wird. Dieser Ersatz der weiteren Lösung kann beispielsweise dadurch geschehen, daß in der Prozeßkammer ein Vorrat des Lösungsmittels angeordnet wird, aus dem durch entsprechende Druck- und/oder Temperaturvariation ein Abdampfen des Lösungsmittels stattfindet. In dieser älteren Patentanmeldung hat man sich aber nicht mit dem Problem befaßt, daß eine bestimmte Konzentration der Lösung in dem Tropfen asymptotisch eingestellt werden muß, während dieser im Schallfeld berührungslos gehalten wird.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, das eingangs genannte Verfahren dahingehend weiterzubilden, daß in dem im Schallfeld oder Ultraschallfeld berührungslos gehaltenen Tropfen eine vorbestimmte Konzentration der Lösung, d. h. eine vorbestimmte Konzentration der betreffenden Substanz in dem Lösungsmittel, eingestellt werden kann.

Zur Lösung dieser Aufgabe ist die Erfindung dadurch gekennzeichnet, daß in der Prozeßkammer ein Vorrat der Lösung in einer vorbestimmten Konzentration angeordnet wird, der über die den Tropfen umgebende Atmosphäre in Diffusionsaustausch mit dem Tropfen steht.

Versuche haben ergeben, daß es bei vielen Anwendungsfällen vorteilhaft sein kann, wenn der Verdampfungs- bzw. Verdunstungsvorgang des Lösungsmittels aus dem Tropfen bei einer bestimmten Konzentration gestoppt wird. Dies kann man erfindungsgemäß durch die geschilderten Maßnahmen erreichen. Daraus folgt, daß die Konzentrationen im Tropfen und im Vorrat sich nach einer gewissen Zeit einander weitestgehend angleichen. Man muß daher lediglich die Konzentration im Vorrat so einstellen, daß sie mit der Konzentration im Tropfen nach einer entsprechenden Verdampfung von Lösungsmittel identisch ist, um das gewünschte Ergebnis zu erhalten, beispielsweise um den Verdampfungs vorgang zu beenden.

Im allgemeinen wird man die Konzentration im Vorrat hierzu etwas höher einstellen als die gewünschte Konzentration im Tropfen. Will man beispielsweise, nachdem 30% des Tropenvolumens abgedampft sind, eine Endkonzentration im Tropfen von 6% erreichen, so sollte man die Konzentration im Vorrat auf 6% einstellen und die Anfangskonzentration des Tropfens auf 4%.

Die Erfindung wird im folgenden anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert, aus dem sich weitere wichtige Merkmale ergeben. Es zeigt:

Fig. 1 eine Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Einkristall-Züchtung aus einem in der stehenden Ultraschallwelle schwebenden Flüssigkeits-

tropfen.

Die Vorrichtung besteht aus einer vorzugsweise thermostatisierten Kammer 1. Der Flüssigkeitstropfen 2 wird mittels eines $\lambda/2$ -Resonators 3 mit piezoelektrischer Anregung, Amplitudentransformation, Knotenhalterung und eines im Abstand dazu angeordneten Reflektors 4 positioniert. Der Resonator 3 steht mit dem Ultraschallgenerator 5 in Verbindung, der zur Reflektorabstimmung eine Phasensteuerung aufweist. Der Reflektor 4 ist vorzugsweise in axialer Richtung verschiebbar. Diese Verstellung wird mittels eines Motors 6 be wirkt. Ferner wird im Reflektor 4 ein Schallsensor 7 integriert, um die Phasenregelung der Stehwellenresonanz vorzunehmen.

Die Kammer 1 wird mit Sichtfenstern zur Probenbeobachtung, z. B. mittels einer CCD-Kamera 8, sowie zur Probenbeleuchtung 9 versehen.

Der Flüssigkeitstropfen 2 wird in diesem Beispiel durch eine Kanüle 10 in die stehende Welle geführt.

Der gezüchtete Einkristall kann mittels einer Kanüle 11 mit entsprechendem Durchmesser abgesaugt werden.

Mit einer solchen Vorrichtung lassen sich z. B. wäßrige Lösungen von organischen oder anorganischen Substanzen als Tropfen von 5 bis 20 mm Durchmesser positionieren. Der Tropfendurchmesser d hängt dabei von der gewählten Wellenlänge λ des Positionierers ab ($d < 2/3\lambda$). Als Trägermedium können beliebige Gase vorzugsweise aber Edelgase verwendet werden, z. B. eine Mischung aus Helium und Argon. Der Druck beträgt im allgemeinen 1 bar, kann jedoch gegebenenfalls reduziert oder erhöht werden.

Erfindungsgemäß ist in der Kammer 1 außerdem ein Vorrat 14, der den Tropfen 2 ausbildenden Lösung angeordnet, wobei der Vorrat 14 die betreffende Substanz in einer vorbestimmten Konzentration enthält, die geringfügig über der Konzentration der Substanz im Lösungsmittel im Tropfen 2 liegen sollte. Beim gezeigten Ausführungsbeispiel befindet sich der Vorrat 14 in einer ringförmigen Schale und symmetrisch zum Tropfen 2, welche Anordnung bevorzugt wird.

Der Vorrat 14 kann aber auch auf andere geeignete Weise in die Kammer 1 eingebracht werden, beispielsweise über einen mit der Lösung getränkten Schwamm, der über eine Art Schleuse in das Innere der Kammer 1 gebracht werden kann.

Will man die Konzentration oder Übersättigung im Tropfen 2 auf einen bestimmten Wert einstellen, so wird diese durch die ständig stattfindenden Diffusionsvorgänge zwischen dem Tropfen 2 und dem Vorrat 14 be wirkt, die für einen Austausch des Lösungsmittels zwischen dem Tropfen 2 und dem Vorrat 14 über die in der Kammer herrschende Atmosphäre sorgen, und zwar so lange, bis die Konzentration im Tropfen 2 und im Vorrat 14 einander praktisch angeglichen sind. Durch diese Verfahrensführung kann man den Verdampfungsvorgang bei einer kritischen Konzentration im Tropfen 2 anhalten. In der Kammer 1 herrscht hierbei automatisch ein 100%-iger Sättigungsdampfdruck des eingesetzten Lösungsmittels.

Wenn die Konzentration im Tropfen 2 und die Konzentration im Pufferbad oder Vorrat 14 einander praktisch gleich sind, so hört die Verdampfung des Lösungsmittels aus dem Tropfen auf und die Tropfenkonzentration bleibt auf dem eingestellten kritischen Endwert.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Züchten von Kristallen bzw. zur Durchführung von chemischen Reaktionen durch Verdunsten eines Lösungsmittels aus einem aus einer Lösung gebildeten Tropfen, die eine Substanz, aus der der Einkristall gezüchtet werden soll, und das Lösungsmittel enthält, wobei der Tropfen in einem stehenden Schallfeld oder Ultraschallfeld be-rührungslos in einer Prozeßkammer gehalten wird, 5 dadurch gekennzeichnet, daß zur Einstellung einer bestimmten Konzentration der Lösung in dem Tropfen (2) in der Prozeßkammer (1) ein Vorrat (14) der Lösung in einer vorbestimmten Konzentration angeordnet wird, wobei der Vorrat über die 10 15 den Tropfen (2) umgebende Atmosphäre in Diffusionsaustausch mit dem Tropfen (2) steht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekenn-zeichnet, daß die Konzentration der Lösung des Vorrats (14) etwas höher eingestellt wird als die 20 gewünschte Konzentration der Lösung des Trop-fens (2), so daß nach Abdampfen eines Lösungsmit-telanteils vom Tropfen Konzentrationsgleichge-wicht eintritt und die Tropfengröße stabil bleibt.

25

30

35

40

45

50

55

60

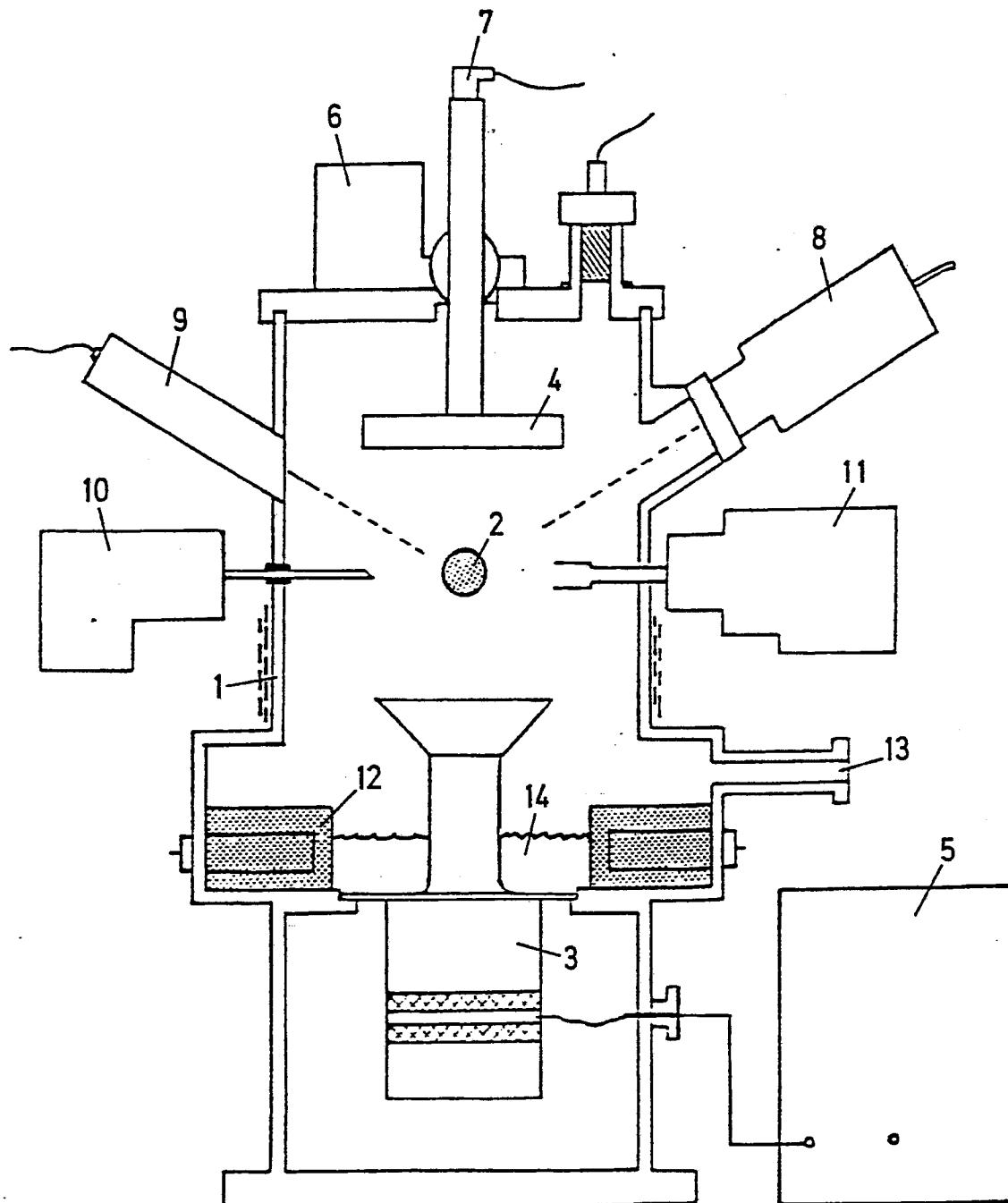
65

Nummer:
Int. Cl. 4:
Anmeldetag:
Offenlegungstag:

38 06 634
C 30 B 7/02
2. März 1988
14. September 1989

3806634

7x



Description

The invention concerns a procedure for breeding a single crystal by evaporating a solvent from a drop formed from a solution, which is to be bred a substance from that single crystal and which contains solvents, whereby the drop in a standing sound field or ultrasonic field is kept contactless in a process chamber.

Prior kind

A such procedure describes the published German patent application P 36 27 810,6-43 with older registration day. The procedure described there worked satisfactorily. There also the thought is expressed, with liquid drops, in which the substance in small concentration, which can be crystallized, is present, the solvent evaporating from the drop by delivering subsequently from further solution to replace, so that thereby in the drop the substance which can be crystallized is enriched. This replacement of the further solution is possible for example with it that in the process chamber a supply of the solvent is arranged, from which with appropriate pressure and/or temperature variation an evaporation of the solvent takes place. In this older patent application one was however not concerned with the problem that a certain concentration of the solution must be stopped in the drop iterated, while this is kept contactless in the sound field.

Problem of tons of Solve

The invention is the basis the task to train the procedure further initially specified in such a way that in the drop held in the sound field or ultrasonic field contactlessly a pre-determined concentration of the solution, i.e. a pre-determined concentration of the substance concerned can be stopped in the solvent.

For the solution of this task the invention is characterized by the fact that in the process chamber a supply of the solution in a pre-determined concentration is arranged, for which over the atmosphere surrounding the drop in diffusion exchange with the drop stands.

Attempts showed that it can be favorable with many applications, if the evaporation and/or evaporation procedure of the solvent from the drop is stopped with a certain concentration. One can reach this according to invention by the described measures. Hence it follows that the concentrations in the drop and in the supply adapt themselves each other as far as possible after a certain time. One must stop from there only the concentration in such a way in the supply that she is identical to the concentration in the drop after an appropriate evaporation of solvent, in order the desired result to receive, for example in order the evaporation process to terminate.

Generally one will for this more highly stop the concentration in the supply somewhat than the desired concentration in the drop. If one wants for example, after 30% of the drop volume evaporated, a final concentration in the drop of 6% to reach, then one should stop the concentration in the supply to 6% and the initial concentration of the drop to 4%.

Working Examples

The invention is more near described in the following on the basis an execution example, resulted from that further important characteristics. It shows:

Fig. 1 an execution form of the device according to invention to the single crystal breeding from a liquid drop floating in the standing ultrasonic wave.

The device consists of a preferredwise thermostatisierten chamber **1**. The liquid drop **2** becomes by means of one $\lambda/2$ -Resonators **3** with piezoelectric suggestion, amplitude transformation, knot mounting plate and a reflector arranged in the distance to it **4** positioned. The resonator **3** stands with the ultrasonic generator **5** in connection, which for reflector vote a hue control exhibits. The reflector **4** is preferably in axial direction adjustable. This adjustment becomes by means of an engine **6** caused. Furthermore becomes in the Reflektor **4** a sound sensor **7** integrated, in order to make the phase correction of the standing wave resonance.

The chamber **1** becomes with sights the sample observation, e.g. by means of a CCD camera **8**, as well as to the sample lighting **9** provided.

The liquid drop **2** becomes in this example by a Kanüle **10** into the standing wave led.

The bred single crystal can by means of a Kanüle **11** with appropriate diameter to be sucked off.

With such a device can be positioned e.g. aqueous solutions of organic or inorganic substances as drops from 5 to 20 mm in diameter. The drop diameter D hangs thereby of the selected wavelength λ the Positionierers off ($D < 2/3\lambda$). As carrier medium arbitrary gases can be used preferably however noble gases, e.g. a mixture from helium and argon. The pressure amounts to generally 1 bar, can be reduced or increased however if necessary.

Is according to invention in the chamber **1** in addition a supply **14**, that the drops **2** training solution arranged, whereby the supply **14** the substance concerned in a pre-determined concentration contains, those slightly over the concentration of the substance in the solvent in the drop **2** to lie should. With the execution example shown is the supply **14** in a circular bowl and symmetrically to the drop **2**, which is preferred arrangement.

The supply **14** in addition, can in other suitable way into the chamber **1** are brought, for example over a sponge soaked with the solution, to that over a kind air-lock into the inside of the chamber **1** to be brought can.

One wants the concentration or supersaturation in the drop **2** to a certain value adjust, then this becomes by the constantly taking place diffusion procedures between the drop **2** and the supply **14** caused, those for an exchange of the solvent between the drop **2** and the supply **14** over the atmosphere dominant in the chamber ensure, are enough in such a way, until the concentration in the drop **2** and in the supply **14** each other are practically adapted. By this procedure guidance one knows the evaporation process with a critical concentration in the drop **2** continue. In the chamber **1** here automatically a 100%-iger Sättigungsdampfdruck of the assigned solvent prevails. If the concentration in the drop and the concentration in the buffer bath or supply **14** each other are practically alike, then the evaporation of the solvent from the drop stops and the drop concentration remains on the adjusted critical final value.

Claims

[Collapse All Claims \(2\)](#)

Claims (German)

1. Procedure for breeding crystals and/or to execution of chemical reactions by evaporating solvent from solution formed drop, which a substance, from which that is to be bred single crystal, and which contains solvents, whereby the drop in a standing sound field or ultrasonic field is thought contactless in a process chamber, **thus characterized** that for adjustment a certain concentration of the solution in the drop **(2)** in the process chamber **(1)** a supply **(14)** the solution in a pre-determined concentration is arranged, whereby the supply over those the drops **(2)** surrounding atmosphere in diffusion exchange with the drop **(2)** stands.
2. Procedure according to requirement 1, by characterized that the concentration of the solution of the supply **(14)** one adjusts somewhat more highly than the desired concentration of the solution of the drop **(2)**, so that after evaporation of a solvent portion of the drop concentration equilibrium enters and remains stable the droplet size.